

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: **87102366.9**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 08 F 287/00, C 08 F 283/12**

㉔ Anmeldetag: **19.02.87**

③① Priorität: **04.03.86 DE 3606982**

⑦① Anmelder: **BAYER AG, Konzernverwaltung RP**
Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **09.09.87**
Patentblatt 87/37

⑦② Erfinder: **Eichenauer, Herbert Dr., Goethestrasse 71,**
D-4047 Dormagen (DE)
Erfinder: **Lindner, Christian, Dr., Riehlerstrasse 200,**
D-5000 Köln 60 (DE)
Erfinder: **Ott, Karl-Heinz, Dr., Paul-Klee-Strasse 54,**
D-5090 Leverkusen (DE)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB IT**

⑤④ **Pfropfpolymerisate auf Kautschukpolymeren mit blockartiger Struktur.**

⑤⑦ Pfropfpolymerisate von Vinylmonomeren oder Vinylmonomerengemischen auf Blockcopolymerisate aus Blöcken von wiederkehrenden Polysiloxan-Struktureinheiten und wiederkehrenden Dien-Struktureinheiten als Pfropfgrundlage, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Anwendung als thermoplastisch-elastische Formmassen.

EP 0 235 690 A2

5 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung PB/li-c

10

Pfropfpolymerisate auf Kautschukpolymeren mit block-
artiger Struktur

15

Die Erfindung betrifft neue Pfropfpolymerisate von Vinyl-
monomeren oder Vinylmonomerenmischungen auf Blockcopoly-
merisate aus Blöcken von wiederkehrenden Siloxan-
Struktureinheiten und Blöcken von wiederkehrenden Dien-
20 Struktureinheiten als Pfropfgrundlagen.

25

Bekannt sind nur Pfropfpolymerisate von Vinylmonomeren
oder Vinylmonomerenmischungen auf solche Blockcopoly-
merisate die wenigstens einen Polymerblock mit einem
thermoplastischen Erweichungsverhalten aufweisen, (d.h.
eine Glasübergangstemperatur über +20°C), z.B. mit Styrol
gepfropfte Polystyrol-Polybutadien-Blockcopolymere gemäß
DE-OS 1 941 018.

30

Pfropfpolymerisate von Vinylmonomeren oder Vinylmonomeren-
mischungen auf Blockcopolymere, in denen alle Polymerblöcke

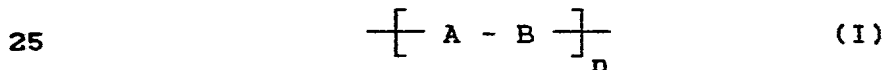
35

5 für sich einen Kautschuk darstellen, sind dagegen bisher nicht bekannt.

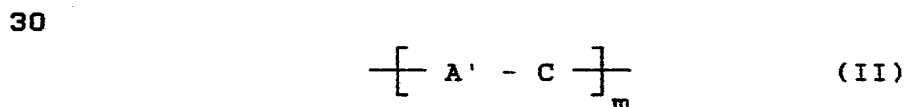
Es wurde gefunden, daß Pfropfprodukte, die durch Polymerisation von Vinylmonomeren oder Vinylmonomergemischen in Gegenwart blockartig aufgebauter Polymerer aus Poly-
10 siloxan-Blöcken und von Blöcken aus Homo- oder Copolymeren konjugierter Diene entstehen, besonders günstige Eigenschaften z. B. hohe Flexibilität bei tiefer Temperatur besitzen.

15 Gegenstand der Erfindung sind Pfropfpolymerisate von

- a) 50 bis 100 Gew.-Teilen von Vinylmonomeren oder Vinylmonomergemischen auf
- 20 b) 10 bis 200 Gew.-Teile eines Kautschuks mit blockartiger Struktur aus wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel (I)



und gegebenenfalls wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel (II)



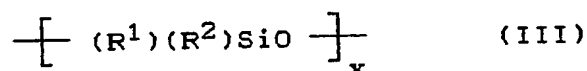
wobei n und m solche Zahlen bedeuten, daß das mittlere Molekulargewicht (M_w) des Kautschuks 10 000
35 bis 1 000 000, vorzugsweise 10 000 bis 50 000 und 100 000 bis 500 000 beträgt.,

und worin bedeuten,

5

A und A' gleiche oder verschiedene bifunktionelle Polysiloxansegmente der Formel (III)

10



mit R^1 und R^2 Aryl und/oder Alkyl, und x eine Zahl, so daß (III) Molekulargewichte (M_w) von >500 , vorzugsweise >750 besitzt,

15

B bifunktionelle Homo- und/oder Copolymersegmente aus konjugierten Dienen, mit Molekulargewichten (M_w) > 800 , vorzugsweise > 1000 ,

20

C bifunktionelle aliphatische Polyester- und/oder aliphatische Polyethersegmente mit Molekulargewichten (M_w) > 800 , vorzugsweise > 1000 ,

25

wobei die Glasübergangstemperaturen von A, A', B und C unterhalb von $0^\circ C$, bevorzugt unterhalb von $-20^\circ C$ liegen.

30

Die Segmente B der als Pfropfgrundlage eingesetzten Kautschuke sind bevorzugt Butadienhomopolymerisate oder Butadiencopolymerisate z.B. mit bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf B, copolymerisierten Monomeren wie Acrylnitril, Methacrylnitril, Styrol, Halogenstyrol, p-Methylstyrol, Meth-

35

Le A 24 358

- 5 acrylsäureester mit 1-12 C-Atomen in der Alkoholkomponente und Acrylsäureester mit 1-12 C-Atomen in der Alkoholkomponente; bevorzugte Comonomere des Butadiens sind Acrylnitril, Styrol, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat oder Ethylhexylacrylat.
- 10 Die Blöcke A der Kautschuke sind Polydialkyl-, Polydiaryl- oder Polyarylalkylsiloxane, insbesondere Polydimethylsiloxan-oder Polymethylphenylsiloxan-Reste. Sie besitzen Blockmolekulargewichte von 500 bis 20.000, insbesondere 1.000 bis 10.000; sie sind weitgehend linear.
- 15 Die Herstellung der als Pfropfgrundlage eingesetzten Kautschuke ist bekannt. So lassen sich die Struktureinheiten (I) beispielsweise durch Umsetzung α,ω -bisacylierter Polysiloxane (Herstellung z.B. gemäß Britischen Patent 899 939) mit Hydroxy-terminierten Dienpolymeren (Herstellung z.B. gemäß Patentschrift DE 2 614 409) synthetisieren, die Struktureinheiten (II) können z.B. durch Umsetzung α,ω -bisacylierter Polysiloxane mit Hydroxy-terminierten Polyestern oder Polyethern erhalten werden.
- 20 Die Segmente C sind bevorzugt Polyalkylenoxid-Segmente mit C_{1-6} -Alkyleneinheiten oder bifunktionelle Polyesterreste d.h. Polykondensate aus aliphatischen C_{2-12} -Dicarbonsäuren und aliphatischen C_{2-18} -Alkyldiolen.
- 30 Die Polyestersegmente C leiten sich von aliphatischen gesättigten oder ungesättigten Dicarbonsäuren ab, z. B. von Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Kohlensäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Buta-
- 35

diendicarbonsäure. Als Diolkomponenten der Polyester
 5 eignen sich besonders Ethandiol, Butandiol, Hexandiol,
 Neopentylglykol, Alkylenetherdirole mit Molekulargewichten
 bis zu etwa 150 sowie ungesättigte aliphatische Diole wie
 Butendiole und höhere ungesättigte Dicarbonsäuren mit mehr
 als 10 C-Atomen im Molekül. Als Segmente C eignen sich
 10 auch Polyalkylenetherdiolreste, z.B. Polyformaldehydreste,
 Polytetrahydrofuranreste, (d.h. Polybutylenoxidreste),
 Polyethylenoxidreste sowie deren Copolymere.

Dabei können als Segmente C nicht nur Polyesterblöcke oder
 15 nur Polyetherblöcke vorliegen. Es kann auch ein Teil der
 Segmente C Polyester und der andere Teil Polyether sein,
 schließlich können auch Segmente C vorliegen, die neben-
 einander als Segmente C Ether- und Esterfunktionen ent-
 halten. Wurden zur Herstellung der Blockcopolymeren neben
 20 linearen auch verzweigte Polyester- oder Polyetherkompo-
 nenten eingesetzt, so werden Blockcopolymere enthalten,
 die verzweigte aber unvernetzte Strukturen aufweisen.

Ebenfalls geeignet als Segmente C sind Polyether- oder
 25 Polyesterblöcke, die selbst eine Sequenz- oder auch Block-
 struktur aufweisen, z. B. Polyethylenoxid-Polypropylen-
 oxid-Blockcopolymer- sowie Polyester-Polyether-Blockco-
 polymer-Bausteine.

30 In den erfindungsgemäßen Pffropfpolymerisaten können bei
 den als Pffropfgrundlagen eingesetzten Blockcopolymeren
 nicht nur Kombinationen aus Dienpolymerisatblöcken mit
 Polysiloxanblöcken vorliegen, sondern auch solche, die
 zusätzlich mit aliphatischen Polyester- und/oder Poly-
 35 ethersegmenten kombiniert sind. Besonders geeignete

Pfropfgrundlagen zur Herstellung der erfindungsgemäßen
5 Pfropfpolymerisate sind solche Polymerisate, die bis zu
20 Gew.-%, insbesondere bis zu 10 Gew.-% (bezogen auf das
Gesamtgewicht an Kautschukgrundlage) eines Polyesters,
insbesondere auf Basis Adipinsäure, oder eines Polyethers
mit bis zu 4 C-Atomen in der Alkylengruppe einpolymeri-
10 siert enthalten.

Als Pfropfmonomere sind Vinylaromaten, z. B. Styrol, α -
Methylstyrol, p-Methylstyrol, Vinyltoluol, Halogenstyrol,
Acrylverbindungen, z. B. Acrylnitril, Methacrylnitril,
15 (Meth)Acrylsäureester mit 1 bis 12 C-Atomen in der
Alkoholkomponente, z. B. Methylmethacrylat, Vinylacetat
oder N-Phenylmaleinimid bzw. aus diesen Monomeren ausge-
wählte Mischungen geeignet.

20 Bevorzugt sind Pfropfpolymerisate, die als aufgepfropfte
Monomere Styrol, α -Methylstyrol, Acrylnitril, Methyl-
methacrylat oder Mischungen daraus enthalten.

Die Mengen an aufgepfropften Monomeren betragen 10 bis
25 500 Gew.-Teile, vorzugsweise 25 bis 400 Gew.-Teile und
besonders bevorzugt 30 bis 300 Gew.-Teile (jeweils bezogen
auf 100 Gew.-Teile Kautschukpolymer), wobei als Monomere
besonders bevorzugt Mischungen von Styrol und Acrylnitril
im Gewichtsverhältnis 60:40 bis 95:5 oder Methylmethacry-
30 lat eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren
zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisate,
das dadurch gekennzeichnet ist, daß man in Gegenwart der
35

oben beschriebenen Blockcopolymerisate die oben angegebenen Monomeren bzw. Monomerengemische radikalisch polymerisiert. Dabei kann die Polymerisation thermisch oder durch Zusatz geeigneter Initiatoren ausgelöst werden. Geeignete radikalbildende Initiatoren sind organische und anorganische Peroxide, z. B. Benzoylperoxid, anorganische Persulfate wie z. B. Kaliumpersulfat, Azoinitiatoren wie z. B. Azobisisobutyronitril, sowie Redox-Systeme, die aus einem Oxidationsmittel, vorzugsweise einem Peroxid und einem Reduktionsmittel bestehen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate kann durch Masse-, Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation oder durch Kombination dieser Verfahren in an sich bekannter Weise erfolgen, bevorzugt ist die Polymerisation in Lösung.

Geeignete Lösungsmittel sind dabei beispielsweise (cyclo)-aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan, aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Toluol oder Ethylbenzol, halogenierte, aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Chlorbenzol, Ether, Ketone, Amide oder sonstige Verbindungen, in denen die eingesetzten Reagenzien löslich sind.

Die Pffropfpolymerisationsreaktion kann in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt werden, vorzugsweise erfolgt sie zwischen 30°C und 200°C, besonders bevorzugt zwischen 50°C und 150°C.

Die erfindungsgemäßen Pffropfpolymerisate besitzen gute mechanische Eigenschaften, insbesondere bei tiefen

35

5 Temperaturen, gute Chemikalien- und Lösungsmittelresistenz
und sind, gegebenenfalls in Mischung mit anderen Poly-
meren, zur thermoplastischen Verarbeitung geeignet.
Weiterhin eignen sie sich als Klebrigmacher, Klebstoff-
komponenten, elastische Beschichtungen, Dichtungsmassen
oder Isoliermassen.

10

15

20

25

30

35

Beispiele

5

Beispiel 1

440 g eines Kautschukpolymeren mit blockartiger Struktur,
das durch Umsetzung von 1.000 Gewichtsteilen eines Copo-
10 lymerisats aus Butadien und Acrylnitril mit terminalen
Hydroxylgruppen (Acrylnitrilgehalt = 15 Gew.-%, aus der
OH-Zahl bestimmtes Molekulargewicht = 5.000) und 800 Ge-
wichtsteilen eines α,ω -bis-acetylierten Polydimethyl-
siloxans mit einem Molekulargewicht von 4.000 (bestimmt
15 durch Acetylbestimmung) hergestellt wurde, werden in
1.500 ml Ethylbenzol gelöst, mit 75,6 g Acrylnitril,
194,4 g Styrol und 21,6 g tert.-Butylperpivalat versetzt
und unter Stickstoff 7 Stunden lang auf 70°C erhitzt. Da-
nach werden 0,7 g 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol zuge-
20 geben und das Lösungsmittel im Vakuum vollständig ent-
fernt. Es resultieren 703 g (99 %) eines elastischen
Pffropfpolymerisats.

Die Prüfung des Kältebruchverhaltens nach DIN 53 372 er-
folgte an Folien mit den Maßen 60 x 15 x 0,38 [mm]:
25 nicht gebrochen bis -40°C.

Beispiel 2

440 g des in Beispiel 1 beschriebenen Kautschukpolymeren
30 mit blockartiger Struktur werden zusammen mit 200 g Methyl-
methacrylat in 1.500 ml Ethylbenzol gelöst, mit 15 g
tert.-Butylperpivalat versetzt und unter Stickstoff 7 Stun-
den lang auf 70°C erhitzt. Nach Zugabe von 0,7 g 2,6-Di-
tert.-butyl-4-methylphenol wurde das Lösungsmittel im Va-

35

kuum vollständig entfernt. Es resultierten 616,7 g (96 %) P
5 Pfropfkautschuk.

Die Prüfung des Kältebruchverhaltens nach DIN 53 372 erfolgte an Folien mit den Maßen 60 x 15 x 0,4 [mm]: nicht gebrochen bis -40°C.

10 Beispiel 3

394 g eines Kautschukpolymeren mit blockartiger Struktur, das durch Umsetzung von 1.000 Gewichtsteilen eines Polybutadienöls mit terminalen Hydroxylgruppen (aus der OH-
15 Zahl bestimmtes Molekulargewicht = 2.700) und 1.480 Gewichtsteilen eines α,ω -bis-acetylierten Polydimethylsiloxans mit einem Molekulargewicht von 4.000 (bestimmt durch Acetylbestimmung) hergestellt wurde, werden in 1.500 ml Ethylbenzol gelöst, mit 46,8 g Acrylnitril,
20 120,4 g Styrol und 21,6 g tert.-Butylperpivalat versetzt und unter Stickstoff 7 Stunden lang auf 70°C erhitzt. Nach Zugabe von 0,7 g 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol wurde das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Es resultierten 537,2 g (96 %) eines elastischen Pfropfkaut-
25 schuks.

Die Prüfung des Kältebruchverhaltens nach DIN 53 372 erfolgte an Folien mit den Maßen 60 x 15 x 0,4 [mm]: nicht gebrochen bis -70°C.

30 Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

300 g eines Styrol/Butadien-Blockcopolymeren mit einem Styrolgehalt von 25 % (18 % Blockstyrolgehalt; [®]BUNA BL

35

6578, Bunawerke Hüls) werden in 1800 ml Ethylbenzol ge-
5 löst, mit 63 g Acrylnitril, 162 g Styrol und 21,6 g tert.-
Butylperpivalat versetzt und unter Stickstoff 7 Stunden
lang auf 70°C erhitzt. Nach Zugabe von 0,7 g 2,6-Di-tert.-
butyl-4-methylphenol wird das Lösungsmittel im Vakuum
10 vollständig entfernt. Es resultieren 507,5 g (97 %) eines
elastischen Pfropfprodukts.
Die Prüfung des Kältebruchverhaltens nach DIN 53 372 er-
folgte an Folien mit den Maßen 60 x 15 x 0,39 [mm]:
nicht gebrochen bis -25°C.

15

20

25

30

35

Patentansprüche

5

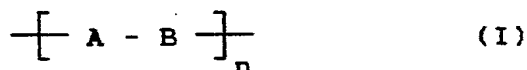
1. Pfropfpolymerisate von

10

a) 50 bis 100 Gew.-Teilen von Vinylmonomeren oder Vinylmonomergemischen auf

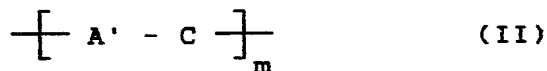
b) 10 bis 200 Gew.-Teile eines Kautschukpolymeren mit blockartiger Struktur aus wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel (I)

15



und gegebenenfalls wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel (II)

20



25

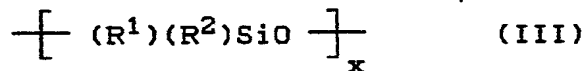
wobei n und m solche Zahlen bedeuten, daß das mittlere Molekulargewicht (M_w) des Kautschuks 10 000 bis 1 000 000 beträgt,

und worin bedeuten:

30

A und A' gleiche oder verschiedene bifunktionelle Polysiloxansegmente der Formel (III)

35



5 mit R^1 und R^2 = Aryl und/oder Alkyl und x eine Zahl,
so daß (III) Molekulargewichte (M_w) von >500
besitzt,

10 B bifunktionelle Homo- und/oder Copolymersegmente
aus konjugierten Dienen, mit Molekulargewichten (M_w)
> 800,

15 C bifunktionelle aliphatische Polyester- und/
oder aliphatische Polyethersegmente mit Moleku-
largewichten (M_w) > 800

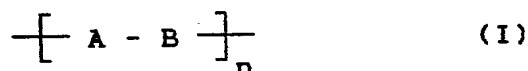
wobei die Glasübergangstemperaturen der polymeren
Blöcke A, A', B und C unterhalb von 0°C liegen.

20 2. Pfropfpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Vinylmonomeren Styrol, α -Methylsty-
rol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder Mischungen
daraus sind.

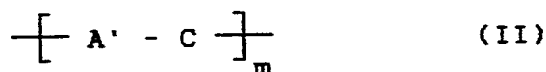
25 3. Pfropfpolymerisate nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch
gekennzeichnet, daß das Segment B des Kautschuks
einen bifunktionellen Rest eines Butadienhomopoly-
merisats oder -copolymerisats mit bis zu 35 Gew.-%
(bezogen auf B) copolymerisiertem Acrylnitril,
30 Styrol, Methylmethacrylat oder C_1 - C_{12} -Alkylacrylat
darstellt.

35

4. Verfahren zur Herstellung von Pfropfpolymerisaten,
5 dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart eines
Kautschuks mit blockartiger Struktur aus wieder-
kehrenden Struktureinheiten der Formel (I)



- 10 und gegebenenfalls wiederkehrenden Struktureinheiten
der Formel (II)



15

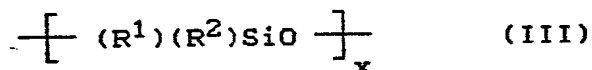
wobei n und m solche Zahlen bedeuten, daß das
mittlere Molekulargewicht (M_w) des Kautschuks 10 000
bis 1 000 000 beträgt,

20

und worin bedeuten

A und A' gleiche oder verschiedene bifunktionelle
Polysiloxansegmente der Formel (III)

25



- 30 mit R^1 und R^2 = Aryl und/oder Alkyl, und x eine Zahl,
so daß (III) Molekulargewichte (M_w) von >500 be-
sitzt,

- 35 B bifunktionelle Homo- und/oder Copolymersegmen-
te aus konjugierten Dienen, mit Molekularge-
wichten (M_w) > 800,

5 C bifunktionelle aliphatische Polyester- und/
oder aliphatische Polyethersegmente mit Mole-
kulargewichten (M_w) >800

wobei die Glasübergangstemperaturen der polymeren
Blöcke A, A', B und C unterhalb von 0°C liegen,

10 Vinylmonomere oder Vinylmonomerengemische radikalisch
polymerisiert werden.

15

20

25

30

35